

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 20/24, C02F 1/28</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/02452</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Januar 1995 (26.01.95)</p>									
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02338</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 1994 (15.07.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">93036678</td> <td style="width: 30%;">15. Juli 1993 (15.07.93)</td> <td style="width: 40%; text-align: right;">RU</td> </tr> <tr> <td>93036694</td> <td>15. Juli 1993 (15.07.93)</td> <td style="text-align: right;">RU</td> </tr> <tr> <td>93039045</td> <td>29. Juli 1993 (29.07.93)</td> <td style="text-align: right;">RU</td> </tr> </table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MANN, Günther [DE/DE]; Blockdammweg 31-33, D-10318 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RYSHAKOVA, Anna, Alexandrovna [RU/RU]; ul. Millionshtshikova, 7-2-7, Moskau, 115487 (RU). ABRAMOVA, Galina, Vasilievna [RU/RU]; ul. Moskovskaja, 83-162, Moskovskaja obl., Tshechov, 142300 (RU). VELITCHKO, Boris, Afanasjevitch [RU/RU]; ul. 26 Bakinskych Kommissarov, 7-2-106, Moskau, 117571 (RU). SORITCH, Oleg, Borisovitch [RU/RU]; ul. Nagomaja, 29-1-9, Moskau, 113186 (RU). TUMOVSKI, Lev, Alexandrovitch [RU/RU]; Dmitrovskoje Chaussee, 45-1-87, Moskau, 127550 (RU). VOLOCHOVA, Marina, Valerievna [RU/RU]; ul. Sedova, 4-2-40, Moskau, 129323 (RU). SHUTOVA, Lydia, Alexandrovna [RU/RU];</p>		93036678	15. Juli 1993 (15.07.93)	RU	93036694	15. Juli 1993 (15.07.93)	RU	93039045	29. Juli 1993 (29.07.93)	RU	<p>ul. Popova, 46-68, Moskovskaja obl., Ljuberzy, 143013 (RU). SHTYRINA, Nadeshda, Alexandrovna [RU/RU]; ul. Rogova, 15-2-30, Moskau, 123479 (RU). KIRILLOVA, Ljubov, Petrovna [RU/RU]; ul. Asovskaja, 7-2-77, Moskau, 113149 (RU).</p> <p>(74) Anwalt: ZIEBIG, M., K.; Gulde Hengelhaupt Ziebig, Lützowplatz 11-13, D-10785 Berlin (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, PL, RU, SI, SK, TJ, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
93036678	15. Juli 1993 (15.07.93)	RU									
93036694	15. Juli 1993 (15.07.93)	RU									
93039045	29. Juli 1993 (29.07.93)	RU									
<p>(54) Title: PROCESS FOR PREPARING SORBENTS FROM POLYSACCHARIDE-CONTAINING RAW MATERIALS, SORBENTS AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SORBENTEN AUS POLYSACCHARIDHALTIGEN ROHSTOFFEN, SORBENTEN UND IHRE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>In a process for preparing sorbents, polysaccharide-containing raw materials are crushed, then subjected to a thermal treatment in the presence of a modifying agent. The purified, dried and crushed solid sorbents are characterized by good sorption properties of heavy metal and radionuclides, as well as other toxic substances, and may be used for example for decontaminating polluted waters and liquid special waste.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es werden Verfahren zur Herstellung von Sorbentien beschrieben, bei denen polysaccharidhaltige Rohstoffe zerkleinert und anschließend einer thermischen Behandlung in Gegenwart eines Modifizierungsmittels unterworfen werden. Die gereinigten, getrockneten und zerkleinerten festen Sorbentien zeichnen sich durch gute Sorptionseigenschaften gegenüber Schwermetallen und Radionukliden bzw. anderen toxischen Stoffen aus und können z.B. zur Dekontamination verschmutzter Gewässer und flüssigen Sondermülls verwendet werden.</p>											

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Sorbentien aus polysaccharidhaltigen Rohstoffen, Sorbentien und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Sorbentien aus polysaccharidhaltigen Rohstoffen, die daraus erhaltenen Sorbentien und ihre Verwendung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren, bei denen der polysaccharidhaltige Rohstoff zerkleinert und anschließend einer thermischen Behandlung in Anwesenheit eines Modifizierungsmittels unterworfen wird.

Auf dem Fachgebiet ist bereits bekannt, daß Materialien, die sich von biologischen Materialien ableiten, z.B. Schwermetalle oder Radionuklide binden können. Ferner werden Verfahren zur Herstellung dieser Materialien beschrieben.

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien für Metallkationen bekannt, das die Modifizierung von Rübenschnittzeln durch Oxidationsmittel, wie Stickstoffoxid, Iodsäure oder ähnliches umfaßt (Urheberschein UdSSR Nr. 295770). Dieses Verfahren erfordert jedoch die Verwendung aggressiver oder toxischer Agentien, so daß die Notwendigkeit der Entsorgung einer großen Menge ökologisch schädlicher Abfallstoffe entsteht.

Ferner ist ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien bekannt, bei dem Aktivkohle durch Verkokung von Nußschalen mit anschließender Aktivierung durch überhitzten Dampf gebildet wird (US-A-4 616 001). Die in diesem US-Patent erhaltene Aktivkohle verfügt jedoch nicht über selektive Sorptionsfähigkeiten gegenüber Radionukliden und Schwermetallen.

Aus JP-62-57381 ist ein Adsorptionsmittel bekannt, das durch Oxidation von Polysacchariden erhalten wird, das jedoch keine selektiven Adsorptionseigenschaften gegenüber Radionukliden und Schwermetallen aufweist.

Ein weiteres Verfahren (JP-61-16504) beinhaltet die thermische Behandlung von biologischen Rohstoffen in Gegenwart von Formaldehyd oder seinen Derivaten. Auch dieses Verfahren ist mit der Bildung toxischer bzw. ökologisch schädlicher Abfallstoffe belastet.

Aus dem CSSR-Urheberschein Nr. 253070 ist die Behandlung von Abbauprodukten von Biomasse mit Harnstoff-Formaldehyd-Polykondensat bekannt.

Ferner ist ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien für Metalle aus Biomasse mittels Alkalilaugen bekannt (GB-A-2 168 076).

Gemäß einem weiteren Verfahren wird Biomasse alkalisch behandelt, dann gewaschen und getrocknet (US-A-4 690 894).

Des weiteren ist ein Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien für Radionuklide bekannt, das die Extraktion von Ballaststoffen aus der Biomasse, die bei der Produktion von Exohydrolasen anfällt, mittels eines Citrat-Phosphat-Puffer umfaßt (Urheberschein UdSSR Nr. 1738327). Das offenbarte Verfahren ist allerdings kompliziert und vielstufig und die erhaltenen Sorptionsmittel besitzen nur eine niedrige Sorptionsfähigkeit.

Außerdem ist ein Verfahren (Urheberschein UdSSR Nr. 1792738) bekannt, nach dem ein polysaccharidhaltiger Rohstoff mit einem Gemisch aus einem Kohlenwasserstofflösungsmittel und Alkohol behandelt wird. Die offenbarten Sorbentien zeigen nur eine niedrige Sorptionsfähigkeit gegenüber Radionukliden

und Schwermetallen und ihr Herstellungsverfahren benötigt eine große Menge organischer Lösungsmittel.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Sorbentien für die Abwasserdekontamination basiert auf der Behandlung von Rübenschnitzeln mit chemischen Reagenzien (Melamin und Formaldehyd) (Urheberschein UdSSR Nr. 767125).

Bekannt ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien, bei dem der polysaccharidhaltige Rohstoff (Biomasse von Mikroorganismen) mit einem Gemisch aus 40 bis 80 % eines Kohlenwasserstofflösungsmittels und 60 bis 20 % Alkohol behandelt wird (UdSSR-Anmeldung Nr. 4807391/13 vom 29. 03.1990).

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die bekannten Verfahren meist vielstufig sind und neben Sorbentien mit mittelmäßigen Sorptionseigenschaften häufig größere Mengen giftiger und die Umwelt belastende Abfälle liefern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Verfahren zur Herstellung von Sorbentien aus biologischem Material bereitzustellen, die einfach durchzuführen, nicht besonders energie- und materialintensiv sind und möglichst geringe Mengen an ökologisch unbedenklichen oder regenerierbaren Abfallstoffen bei hoher Ausbeute an spezifischen Sorbentien liefern, wobei sich die Sorbentien durch gute Sorptionseigenschaften (Verteilungskoeffizient K_d und Aufnahmekapazität S) gegenüber Schwermetallen, Radionukliden und/oder anderen toxischen Verbindungen auszeichnen sollen.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß polysaccharidhaltige Rohstoffe zerkleinert werden, anschließend einer thermischen Behandlung in Anwesenheit eines Modifizierungsmittels unterworfen werden, das Substrat danach gereinigt, getrocknet und zermahlen wird.

Erfindungsgemäß können als polysaccharidhaltige Rohstoffe alle zur Verfügung stehenden Rohstoffe eingesetzt werden, die Polysaccharide enthalten. Bevorzugt sind polysaccharidhaltige Rohstoffe aus nachwachsenden Rohstoffquellen, wie z.B. Rübenschnitzel bzw. -melasse, Malzkeime und Weizenkleie oder Abfälle aus mikrobiologischen Produktionen z.B. Biomasse von mycelsynthetisierenden Pilzen.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Modifizierungsmittel können anorganische Reagentien, wie Luft, Sauerstoff, Wasser, Wasserdampf, Orthophosphorsäure, Phosphatpuffer, Trinatriumphosphat, Alkalihydroxid, insbesondere Kalium- oder Natriumhydroxid, organische Reagentien, wie Dimethylformamid, Harnstoff und Alkohol, insbesondere Ethanol, Isopropanol oder Methanol und/oder biochemische Reagentien, wie Enzyme, insbesondere hydrolytische Enzyme wie pektolytische und/oder zellulolytische Enzyme eingesetzt werden. Gemische dieser Modifizierungsmittel sind möglich.

In Abhängigkeit von dem gewählten Modifizierungsmittel (oder dessen Gemisch) und dem eingesetzten polysaccharidhaltigen Rohstoff umfaßt die thermische Behandlung einmaliges oder mehrmaliges Erhitzen auf Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 600°C. Bei Verwendung von Enzymen sind die dem Fachmann bekannten Arbeitstemperaturen einzuhalten.

Nach dem Behandlungsverfahren werden die erfindungsgemäßen Sorbentien in an sich bekannter Weise, z.B. durch Filtration oder Zentrifugation gewonnen und falls notwendig, z.B. mit Wasser gereinigt. Die anschließende Trocknung erfolgt in Abhängigkeit vom erhaltenen Produkt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Erwärmen und/oder reduzierten Druck. Falls notwendig kann das erhaltene Produkt mittels üblicher Verfahren zerkleinert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff mit einem Alkohol-Wasser-Alkalihydroxid-Gemisch bei Siedetemperatur behandelt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff in Gegenwart eines Gemisches, welches Orthophosphorsäure, Dimethylformamid und Harnstoff enthält, erhitzt. Vorzugsweise wird das Endprodukt im Verhältnis 1:0,1 bis 1:99, insbesondere 1:1 bis 1:99 mit Füllstoffen vermischt. Als Füllstoffe dienen vorzugsweise der als Ausgangsstoff verwendete polysaccharidhaltige Rohstoff in bei Bedarf dampf- und temperaturbehandelter Form.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff einer fermentativen Hydrolyse, vorzugsweise bei 30 bis 50°C, unterworfen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff suspendiert wird, wobei die Suspension einen pH-Wert von 3,5 bis 11,0 und ein Hydromodul (= Masseverhältnis von Wasser zu Feststoff) von 10 bis 20 besitzt. Diese Suspension wird bei Überdruck mit Dampf behandelt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff bis zu einem Masseverlust von 70 bis 75 % einer Thermoxydation bei 300 bis 600°C unterworfen und anschließend rasch abgekühlt wird.

Gemäß der vorstehenden Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien zur Verfügung gestellt, das die Berücksichtigung folgender wirtschaftlicher und ökologischer Gesichtspunkte ermöglicht:

- Verwendung von Sekundärrohstoffe, d.h. Abfällen aus Produktion und Landwirtschaft (sich jährlich natürlich regenerierende pflanzliche Rohstoffe)
- Verwendung von regelmäßig verfügbaren Rohstoffen ohne teure Transportwege und ohne Abhängigkeit von klimatischen Problemen
- Integration neuer Technologien in vorhandene Infra- und Industriestrukturen, um anfallende Abfälle vor Ort in neue hochwertige Produkte umzuwandeln
- Produktion von Sorbentien ohne teure Zuschlagstoffe
- Vermeidung von Technologien, die energie- und/oder materialintensiv sind
- Erzeugte Sorbentien sollten sich durch spezifische Charakteristika auszeichnen, um sie kostengünstig einsetzen zu können; sie sollten darüber hinaus mischbar sein
- Vermeidung oder starke Begrenzung von schädlichen Abfallstoffen bei der Herstellung
- Schädliche Abfallstoffe sollten regenerierbar sein.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Sorbentien werden polysaccharidhaltige Rohstoffe verwendet, bevorzugt werden dabei Rübenschnitzel bzw. -melasse, Malzkeime, Weizenkleie sowie die Biomasse von mycelsynthetisierenden Pilzen. Bei den Pilzen sind *Aspergillus species* z.B. *Aspergillus foetidus* M-45 oder *Aspergillus awamori* F-122 und *Trichoderma species*, z.B. *Trichoderma viride* besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Verfahren sind außerdem dadurch gekennzeichnet, daß die Rohstoffe zerkleinert, vorzugsweise bis zu einer Partikelgröße von maximal 3 mm, insbesondere 2 mm, und anschließend einer thermischen Behandlung unterworfen werden, wobei die thermische Behandlung in Anwesenheit von Modifizierungsmitteln geschieht. Das erhaltene Substrat wird danach gereinigt, getrocknet und zermahlen.

In einer besonderen Ausführungsform wird der Rohstoff mit einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Alkalihydroxid erhitzt. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, Methanol und Isopropanol. Bei den Alkalihydroxiden wird besonders NaOH bevorzugt. Als polysaccharidhaltiger Rohstoff werden in dieser Ausführungsform bevorzugt Rübenschnitzel oder Biomasse von *Aspergillus spezie*s verwendet. Die nach diesem Verfahren hergestellten Sorbentien zeichnen sich durch hohe Aufnahmekapazitäten in bezug auf Schwermetalle und Radionuklide aus.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß die polysaccharidhaltigen Rohstoffe mit einem Gemisch versetzt werden, welches Orthophosphorsäure, Dimethylformamid und Harnstoff enthält. Die erhaltenen Sorbentien weisen besonders bezüglich Uran und Quecksilber, hohe Aufnahmekapazitäten auf. In einer besonderen Ausführungsform werden die gewonnenen Sorbentien im Verhältnis 1:0,1 bis 1:99, vorzugsweise 1:1 bis 1:99 mit Füllstoffen gemischt, wobei als Füllstoffe bevorzugt polysaccharidhaltige Rohstoffe verwendet werden, die vorzugsweise polysaccharidhaltigen Rohstoffe insbesondere dampfbehandelte Rohstoffe oder temperaturbehandelte Rohstoffe umfassen. Ferner sind Füllstoffe wie Aktivkohle verwendbar. Diese Gemische aus Sorbentien und Füllstoffen können u.a. zur Herstellung von Zigarettenfiltern verwendet werden, da sie sowohl eventuelle Kontaminationen des verwendeten Tabaks mit Radionukliden oder Schwermetallen entfernen als auch andere gefährliche Komponenten, wie Teer im Tabakrauch reduzieren.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Sorbentien aus polysaccharidhaltigen Rohstoffen unter Vermeidung von organischen Lösungsmitteln und die Umwelt belastenden toxischen Reagentien hergestellt.

So ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerten Rohstoffe, bevorzugt Rübenschnitzel, mit hydrolytischen Enzymen, vorzugs-

weise einem Gemisch aus pektolytischen und zellulolytischen Enzymen versetzt werden, vorzugsweise werden 5 bis 20 Aktivitätseinheiten pro 1 g des polysaccharidhaltigen Rohstoffs eingesetzt. Die so erhaltenen Sorbentien können aufgrund ihres hohen Verteilungskoeffizienten K_d bezüglich Schwermetalle und Radionuklide vorzugsweise zur Reinigung von mit diesen kontaminierten Medien eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird durch Zugabe von Wasser zu zerkleinerten polysaccharidhaltigen Rohstoffen eine Suspension mit $\text{pH} = 3,5$ bis $11,0$, einem Hydromodul von 10 bis 20 und einer Konzentration des Feststoffs von 5 bis 10 % hergestellt und diese unter Überdruck mit Dampf behandelt. Vorzugsweise wird der pH-Wert unter Verwendung eines 0,1 molaren Phosphatpuffers oder einer Trinatriumphosphatlösung eingestellt. Die so gewonnenen Sorbentien zeichnen sich ebenfalls durch hohe Verteilungskoeffizienten gegenüber Radionukliden und Schwermetallen aus und können zur Dekontamination von Flüssigkeiten sowie als Fixierzusatz bei der Behandlung von durch radioaktiven Niederschlag kontaminierten Böden benutzt werden. Die vorstehende Dampfbehandlung erlaubt, das Herstellungsverfahren ohne organische Lösungsmittel zu realisieren und stellt außerdem sterile Sorbentien zur Verfügung. Letzteres stellt einen bedeutenden Vorteil bei der Dekontamination von Trinkwasser und der Sorbentienanwendung im medizinischen Bereich dar.

Eine weitere besondere Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung kommt ohne Zusatz von Reagentien aus; die Rohstoffe werden hier lediglich einer Thermooxidation bei $300 - 600^\circ\text{C}$ unterworfen und anschließend rasch abgekühlt, um Aschebildung zu verhindern. Die Thermooxidation wird bei dieser Ausführungsform bis zu einem Rohstoffmasseverlust von 70 - 75 % durchgeführt.

B e i s p i e l e

Der Affinitätsgrad eines Sorbens mit dem zu dekontaminierenden Element wurde durch den Verteilungskoeffizienten (K_d), der als Standardmethode definiert wird, qualitativ und quantitativ charakterisiert. So wurden 50 mg Sorbens und 1 ml einer mit einem Markierungsisotop (1-100 Bq) versetzten Salzsäurelösung in ein Prüfglas mit geschliffenem Stopfen gegeben und bei Zimmertemperatur über 6-8 Stunden intensiv gemischt, so daß sich ein Gleichgewicht im wesentlichen einstellt. Der Gehalt des sorbierten Elementes im Substrat betrug dabei nur Teile eines Mikrogramms, d.h. die Möglichkeit der Sättigung des Sorbens durch das sorbierte Element war real ausgeschlossen. Dies stellt eine notwendige Bedingungen bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten dar, dessen Wert nach folgender Formel berechnet wird:

$$K_d = (M_{\text{fest}}/M_{\text{fl}}) \times (V_{\text{fl}}/P_{\text{ts}}),$$

wobei

M_{fest} = Masse des sorbierten Elementes in der festen Phase

M_{fl} = nicht sorbierte Masse des zu sorbierenden Elementes

V_{fl} = Volumen der flüssigen Phase (ml)

P_{ts} = Masse des trockenen Sorbens (g).

Zur Bestimmung der Aufnahmekapazität S der hergestellten Sorbentien wurde die Methode radioaktiver Spurenelemente genutzt. Das Sorbens wird durch ein stabiles Element, markiert durch ein radioaktives Isotop, gesättigt: In ein Prüfglas mit geschliffenem Stopfen werden 100 mg Sorbens, 0,5 ml wäßrige Lösung, die 2-10 mg des stabilen Elementes enthält, und 1 ml Salzsäurelösung (pH = 5), die das Markierungsisotop (1-100 Bq) enthält, gegeben. Das erhaltene Gemisch wird stetig über 6-8 Stunden geschüttelt. Im Anschluß daran wird die flüssige Phase von der festen durch Zentrifugierung separiert. 0,1 ml der flüssigen Phase werden auf ein Plättchen

aus rostfreiem Stahl aufgebracht und unter einer Trockenlampe verdunstet, mit Folie überklebt. Danach wird die γ -Aktivität bestimmt. Aus der Differenz der Aktivitäten der Ausgangs- und der durch das Sorbens dekontaminierten Lösung wird der Aktivitätsanteil (und entsprechend der Anteil des sorbierten Elements) definiert, der in das Sorbens übergegangen ist. Die im Prüfglas verbliebene Probe mit dem Sorbens wird erneut über mehrere Stunden geschüttelt und die γ -Aktivität wird nochmals gemessen. Nach der Zentrifugation wird die Flüssigkeit mittels einer Pipette vollständig entnommen: die feste Phase wird mit je 1 ml Wasser zweimal gewaschen. Man gibt 1 ml 0,2 N HCl zu und schüttelt das erhaltene Gemisch über 4-6 Stunden, so daß die Desorption des Elementes aus dem Sorbenten gewährleistet wird. Nach der Zentrifugierung werden 0,1 ml der flüssigen Phase wiederum auf ein Plättchen gegeben und es wird die γ -Aktivität gemessen. Die mittlere Aufnahmekapazität eines Sorbens wird über 3 Messungen gemittelt und in mg Element/g Sorbens angegeben.

Bei der Untersuchung der Sorptionseigenschaften der hergestellten Sorbentien bzgl. Cäsium, Strontium, Kobalt, Cer, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Uran, Plutonium und Europium, wurde in Salzlösungen (Konzentrationen von 1 mg/l, bei Cäsium 4 mg/l) der entsprechenden Elemente folgende Sorbenseinwaage vorgenommen: 0,1 g Sorbens auf 10 ml Lösung. In der Probe wurde nach Ablauf einer Stunde der Gehalt der vorgenannten Elemente gemessen. Für die Messungen wurden die nachfolgenden Geräte benutzt: FLA-FO-4 (Cs), AAC (Cu), Plasma-100 (übrige Elemente). Der Meßfehler betrug 10 - 15 %.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

20 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) werden in 800 ml einer Lösung gegeben, die 150 ml destilliertes Wasser, 50 ml Ethanol und 2 g NaOH enthält. Diese Suspension wird über 2 Stunden gekocht. Im Anschluß wird die feste Phase abfiltriert, gewaschen, getrocknet und thermisch behandelt.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten S charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 130 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 320 \text{ mg/g}$.

Beispiel 2

Durchführung gemäß Beispiel 1; statt Ethanol wird jedoch Isopropanol verwendet.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten S charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 126 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 280 \text{ mg/g}$.

Beispiel 3

Durchführung gemäß Beispiel 1; statt Ethanol wird jedoch Methanol verwendet.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten S charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 132 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 290 \text{ mg/g}$.

Beispiel 4

Durchführung gemäß Beispiel 1; jedoch wird NaOH durch KOH ersetzt.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten S charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 122 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 305 \text{ mg/g}$.

Beispiel 5

Durchführung gemäß Beispiel 1; statt der Biomasse von *A. foetidus* M-45 wird die von *Trichoderma viride* 13/10 (Reg.-Nr. F-120) verwendet.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten *S* charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 130 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 310 \text{ mg/g}$.

Beispiel 6

Durchführung gemäß Beispiel 1; statt der Biomasse von *A. foetidus* M-45 wird die von *Aspergillus awamori* F-122 (Reg.-Nr. F-122) verwendet.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten *S* charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 125 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 340 \text{ mg/g}$.

Beispiel 7

Durchführung gemäß Beispiel 1; statt der Biomasse von *A. foetidus* M-45 werden Rübenschnitzel/-quetsche verwendet.

Das gewonnene Sorbens wird durch die folgenden Sorptionskapazitäten *S* charakterisiert:

$S(\text{Cu}) = 120 \text{ mg/g}$; $S(\text{Cs}) = 320 \text{ mg/g}$.

Beispiel 8

Es wird 1 Liter einer 10%igen Wassersuspension zermahlener (Partikeldurchmesser nicht größer als 2 mm) Rübenschnitzel hergestellt, zu der in einer kleinen Wassermenge vorher gelöste hydrolytische Enzyme (pektolytische mit umgerechnet 2 Einheiten Pektinaseaktivität und zellulolytische mit umgerechnet 3 Einheiten Cellulaseaktivität pro 1 g Rohstoff) gegeben werden. Die Hydrolyse wird bei 40°C über 1 Stunde realisiert. Nach Ablauf dieser Zeit werden die festen Be-

standteile durch Filtration separiert und bei 70°C getrocknet.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 9

Durchführung gemäß Beispiel 8; die Dosierung der pektolytischen und zellulolytischen Enzyme ändert sich auf entsprechend 10 Einheiten Pektinaseaktivität und 10 Einheiten Cellulaseaktivität pro 1 g Rohstoff.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 10

Durchführung gemäß Beispiel 8; die Dosierung der pektolytischen und zellulolytischen Enzyme ändert sich auf entsprechend 17 Einheiten Pektinaseaktivität und 3 Einheiten Cellulaseaktivität pro 1 g Rohstoff.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 11

Durchführung gemäß Beispiel 8; die Dosierung der pektolytischen und zellulolytischen Enzyme ändert sich auf entsprechend 2 Einheiten Pektinaseaktivität und 18 Einheiten Cellulaseaktivität pro 1 g Rohstoff.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 12

Durchführung gemäß Beispiel 9; die Hydrolyse wird über 2 Stunden durchgeführt.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 13

Durchführung gemäß Beispiel 9; die Hydrolysetemperatur beträgt jedoch 30°C.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 14

Durchführung gemäß Beispiel 9; die Hydrolysetemperatur beträgt jedoch 50°C.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Beispiel 15

Durchführung gemäß Beispiel 9; das nach dem Trocknungsprozeß erhaltene Sorbens wird aber bei 500°C bis zu einem Masseverlust von 25 % thermisch nachbehandelt.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Vergleichsbeispiel 1

Durchführung gemäß Beispiel 9; als Rohstoff werden jedoch unzerkleinerte Rübenschnitzel verwendet.

Die Sorptionscharakteristika des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I

Beispiel	Verteilungskoeffizienten (Kd)			bzgl.
	Eu	Pu	Co	Hg
8	6320	5984	340	698
9	7214	7343	420	721
10	6100	5810	405	709
11	6854	7116	422	742
12	7252	7414	460	738
13	6958	6820	415	733
14	7115	7222	437	712
15	6080	6984	530	752
Vergl.-Bsp. 1	5100	5020	270	622

Beispiel 16

30 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) werden mit 300 ml destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Suspension mit $\text{pH} = 3,5$ wird unter Überdruck ($1,5 \text{ kp/cm}^2$) über 2,5 Stunden mit Dampf behandelt. Anschließend wird die feste von der flüssigen Phase durch Filtration separiert, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Sorbens wird durch folgende Sorptionsparameter charakterisiert:

$\text{Kd}(\text{Pu}) = 3730$, $\text{Kd}(\text{Eu}) = 3640$.

Beispiel 17

22 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) werden mit 300 ml 0,1 molarem Phosphatpuffer mit $\text{pH} = 5,5$ versetzt. Die Suspension wird unter Überdruck ($0,5 \text{ kp/cm}^2$) über 4 Stunden mit Dampf behandelt. Anschließend wird die feste von der flüssigen Phase durch Filtration separiert, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

$\text{Kd}(\text{Pu}) = 3695$, $\text{Kd}(\text{Eu}) = 3712$.

Beispiel 18

15 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) werden mit 300 ml 0,1 molarem Phosphatpuffer mit pH = 6,0 versetzt. Die Suspension wird unter Überdruck (2,5 kp/cm²) über 1 Stunde mit Dampf behandelt. Anschließend wird die feste von der flüssigen Phase durch Filtration separiert, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

Kd(Pu) = 3828, Kd(Eu) = 3571.

Beispiel 19

Durchführung gemäß Beispiel 17, jedoch wird die Dampfbehandlung unter Überdruck (1,5 kp/cm²) über 1 Stunde realisiert. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

Kd(Pu) = 3578, Kd(Eu) = 3345.

Beispiel 20

Durchführung gemäß Beispiel 16, jedoch werden als polysaccharidhaltiger Rohstoff zermahlene Malzkeime in einer Suspension mit pH = 4,5 verwendet. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

Kd(Pu) = 2115, Kd(Eu) = 2057.

Beispiel 21

Durchführung gemäß Beispiel 17, jedoch wird als polysaccharidhaltiger Rohstoff zermahlene Weizenkleie genutzt. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

Kd(Pu) = 2232, Kd(Eu) = 2214.

Beispiel 22

Durchführung gemäß Beispiel 17, jedoch wird als polysaccharidhaltiger Rohstoff Biomasse von *Trichoderma viride* 13/10

(Reg.-Nr. F-120) genutzt. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

$K_d(\text{Pu}) = 3787$, $K_d(\text{Eu}) = 3682$.

Beispiel 23

Durchführung gemäß Beispiel 16, jedoch werden als polysaccharidhaltiger Rohstoff Rübenschnitzel verwendet ($\text{pH} = 5,2$). Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

$K_d(\text{Pu}) = 2417$, $K_d(\text{Eu}) = 2050$.

Beispiel 24

15 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) werden mit 300 ml Trinatriumphosphatlösung ($\text{pH} = 11,0$) versetzt. Die Suspension wird unter Überdruck ($1,0 \text{ kp/cm}^2$) über 1 Stunde mit Dampf behandelt. Anschließend wird die feste Phase abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Sorbens hat folgende Charakteristika:

$K_d(\text{Pu}) = 3555$, $K_d(\text{Eu}) = 3840$.

Beispiel 25

10 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) wird zerkleinert - die Teilchen sollen nicht größer als 3 mm sein - im Kolben unter Rückfluß mit einem Gemisch, welches 7,5 g Orthophosphorsäure, 10 ml Dimethylformamid und 50 g Harnstoff enthält, bei 150°C 2 Stunden lang gekocht. Dann wird das Gemisch filtriert, der feste Rest wird mit destilliertem Wasser bis zum Neutralwert der flüssigen Phase gewaschen, der gewaschene Rückstand wird getrocknet und so zerkleinert, daß die Teilchen nicht größer als 3 mm sind.

Die statistischen Kapazitäten des erhaltenen Sorbens sind Tabelle II zu entnehmen.

Beispiel 26

Durchführung gemäß Beispiel 25; als Ausgangsrohstoff wird die Biomasse von *Aspergillus awamori* (Reg.-Nr. F-122) verwendet; es wird 3 bis 4 Stunden lang gekocht.

Die statistischen Kapazitäten des erhaltenen Sorbens sind Tabelle II zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2

Die Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) wird mit der fünffachen Menge eines Gemisches, welches 40 % Hexan und 60 % Isopropanol enthält, bei 80°C 2 Stunden lang behandelt. Der feste Rest wird mittels Filtration abgetrennt, mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und zerkleinert.

Die statistischen Kapazitäten des erhaltenen Sorbens sind Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II

zu sorbierendes Element	<u>Statische Kapazität, mg/g</u> Beispiele		
	25	26	Vergleichs- beispiel 2
Uran	340	400	80
Quecksilber	204	190	75
Kupfer	85	75	15
Cadmium	90	76	17
Zink	65	67	12

Beispiel 27

50 g Rübenschnitzel mit Partikelgrößen von max. 3 mm werden in Tiegel gegeben. Diese erhitzt man in einem Ofen (thermische Behandlung) bei 500°C; dabei vollzieht sich die thermische Oxidation der Schnitzel mit einem Masseverlust bis auf

13,5 g. Das erhaltene Produkt wird anschließend durch Waschen mit 200 ml destilliertem Wasser abgekühlt, getrocknet und zermahlen.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 28

50 g Weizenkleie mit Partikelgrößen von max. 3 mm werden in Tiegel gegeben. Diese erhitzt man in einem Ofen (thermische Behandlung) bei 400°C; dabei vollzieht sich die thermische Oxidation der Kleie mit einem Masseverlust bis auf 12,5 g. Das erhaltene Produkt wird an der Luft abgekühlt und zermahlen.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 29

Durchführung gemäß Beispiel 27; als Rohstoff werden jedoch Malzkeime verwendet.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 30

50 g Biomasse von *Aspergillus foetidus* M-45 (Reg.-Nr. F-81) mit Partikelgrößen von max. 3 mm werden in Tiegel gegeben. Diese erhitzt man in einem Ofen (thermische Behandlung) bei 600°C, dabei vollzieht sich die thermische Oxidation der Biomasse mit einem Masseverlust bis auf 15 g (thermische Behandlung bis zur Beendigung der Freisetzung flüchtiger Thermooxidationsprodukte). Das erhaltene Produkt wird durch Waschen mit 200 ml destilliertem Wasser abgekühlt und getrocknet.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 31

Durchführung gemäß Beispiel 30; als Rohstoff wird jedoch Biomasse von *Trichoderma viride* 13/10 (Reg.-Nr. F-120) verwendet.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 32

Durchführung gemäß Beispiel 30; als Rohstoff wird jedoch Biomasse von *Aspergillus awamori* (Reg.-Nr. F-122) verwendet und die Thermooxidation geschieht bei $T = 300^{\circ}\text{C}$.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 33

Durchführung gemäß Beispiel 27; das nach der Thermooxidation erhaltene Produkt wird scharf mit der Dampfmenge behandelt, die aus einer dem doppelten Volumen entsprechenden Menge destillierten Wassers gewonnen wird, getrocknet und zermahlen. Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 34

Durchführung gemäß Beispiel 33, jedoch wird der Dampf aus dem fünffachen Volumen destillierten Wassers gewonnen werden.

Die charakteristischen Parameter des erhaltenen Sorbens sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Beispiel Nr.	Verteilungskoeffizient, ml/g						Aufnahmekapazität, mg/g		
	Cs	Sr	Co	Ce	Cd	Cu	Cs	Sr	Cu
27	80	620	240	900	560	600	14,8	12,0	15,0
28	72	530	225	890	520	600	13,5	10,0	15,0
29	75	575	237	860	530	560	13,3	11,5	13,8
30	80	560	240	910	540	583	14,5	11,3	14,1
31	78	570	250	910	560	570	14,0	10,8	14,0
32	72	530	225	880	522	560	13,9	9,0	13,1
33	80	610	260	910	570	605	14,3	11,4	14,9
34	85	635	260	910	580	610	15,0	11,6	14,4

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Sorbentien, dadurch gekennzeichnet, daß polysaccharidhaltige Rohstoffe zerkleinert werden, anschließend einer thermischen Behandlung in Anwesenheit eines Modifizierungsmittels unterworfen werden, das Substrat danach gereinigt, getrocknet und zermahlen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifizierungsmittel anorganische Reagenzien, wie Luft, Sauerstoff, Wasser, Wasserdampf, Orthophosphorsäure, Phosphatpuffer, Trinatriumphosphat, Alkalihydroxid, organische Reagentien, wie Dimethylformamid, Harnstoff und Alkohol und/oder biochemische Reagentien wie Enzyme, insbesondere hydrolytische Enzyme eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polysaccharidhaltiger Rohstoff Biomasse von mycelsynthetisierenden Pilzen, Rübenschnitzel, Malzkeime oder Weizenkleie eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff mit einem Alkohol-Wasser-Alkalihydroxid-Gemisch bei Siedetemperatur behandelt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff in Gegenwart eines Gemisches, enthaltend Orthophosphorsäure, Dimethylformamid und Harnstoff, erhitzt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff einer fermentativen Hydrolyse unterworfen wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff suspendiert wird, wobei die Suspension einen pH-Wert von 3,5-11,0 und ein Hydromodul von 10-20 besitzt und bei Überdruck mit Dampf behandelt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte polysaccharidhaltige Rohstoff bis zu einem Masseverlust von 70 - 75 % einer Thermooxidation bei 300 - 600°C unterworfen und anschließend rasch abgekühlt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Produkt im Verhältnis 1:0,1 bis 1:99 mit Füllstoffen gemischt wird.
10. Sorbens erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verwendung der Sorbentien gemäß Anspruch 10 zum Binden von Radionukliden, Schwermetallen und/oder anderen toxischen Stoffen.
12. Verwendung der Sorbentien erhältlich gemäß Anspruch 9 in Filter für Zigaretten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 94/02338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J20/24 C02F1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 206 977 (ELEPON KAKOKI) 14 July 1974 see page 1, line 1 - page 4, line 16 see page 17; claims 1-4 ---	1,2,8, 10,11
A	WO,A,92 15397 (EMC SERVICES) 17 September 1992 see page 31-34; claims 1,2,11-18 ---	1,2,8, 10,11
A	US,A,4 067 821 (VOTAPEK) 10 January 1978 see column 1, line 22 see column 3; example 1 ---	1-3,5, 10,11
A	NL,A,8 901 576 (RIJKS LANDBOUWUNIV. WAGENINGEN) 16 January 1991 see page 4, line 8 see page 23; claims 1-7 ---	1,2,6
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 1994

Date of mailing of the international search report

25. 11. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 94/02338

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 612 801 (LOUCHE) 30 September 1988 see page 3; claims 1-3 ---	1,2
A	US,A,5 110 785 (REED) 5 May 1992 see column 5-6; claims 1-6 ---	1,2,7
A	WO,A,91 03547 (HENKEL) 21 March 1991 see page 5, paragraph 4 see page 7-8; claims 1-9 ---	1,3,9
A	DATABASE WPI Week 8242, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-90079E & SU,A,891 141 (URALS KIROV POLY) 23 December 1981 see abstract ---	1,2,11
A	DATABASE WPI Week 7538, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-63059W & JP,A,50 051 988 (HITACHI) 9 May 1975 see abstract -----	1,3,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2206977	14-06-74	JP-A- 49073846 CA-A- 997246 DE-A,B 2357696 GB-A- 1445754	17-07-74 21-09-76 06-06-74 11-08-76
WO-A-9215397	17-09-92	FR-A- 2673549 EP-A- 0528012	11-09-92 24-02-93
US-A-4067821	10-01-78	BE-A- 839832 CA-A- 1051798 DE-A- 2611801 FR-A,B 2304672 GB-A- 1514612 JP-A- 51142589 SE-A- 7603197	16-07-76 03-04-79 30-09-76 15-10-76 14-06-78 08-12-76 21-09-76
NL-A-8901576	16-01-91	NONE	
FR-A-2612801	30-09-88	NONE	
US-A-5110785	05-05-92	NONE	
WO-A-9103547	21-03-91	DE-A- 3930284	14-03-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 94/02338

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J20/24 C02F1/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 206 977 (ELEPON KAKOKI) 14. Juli 1974 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 16 siehe Seite 17; Ansprüche 1-4 ---	1,2,8, 10,11
A	WO,A,92 15397 (EMC SERVICES) 17. September 1992 siehe Seite 31-34; Ansprüche 1,2,11-18 ---	1,2,8, 10,11
A	US,A,4 067 821 (VOTAPEK) 10. Januar 1978 siehe Spalte 1, Zeile 22 siehe Spalte 3; Beispiel 1 ---	1-3,5, 10,11
A	NL,A,8 901 576 (RIJKSLANDBOUWUNIV. WAGENINGEN) 16. Januar 1991 siehe Seite 4, Zeile 8 siehe Seite 23; Ansprüche 1-7 ---	1,2,6
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wendling, J-P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 612 801 (LOUCHE) 30. September 1988 siehe Seite 3; Ansprüche 1-3 ---	1,2
A	US,A,5 110 785 (REED) 5. Mai 1992 siehe Spalte 5-6; Ansprüche 1-6 ---	1,2,7
A	WO,A,91 03547 (HENKEL) 21. März 1991 siehe Seite 5, Absatz 4 siehe Seite 7-8; Ansprüche 1-9 ---	1,3,9
A	DATABASE WPI Week 8242, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-90079E & SU,A,891 141 (URALS KIROV POLY) 23. Dezember 1981 siehe Zusammenfassung ---	1,2,11
A	DATABASE WPI Week 7538, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-63059W & JP,A,50 051 988 (HITACHI) 9. Mai 1975 siehe Zusammenfassung -----	1,3,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat: les Aktenzeichen

PCT/EP 94/02338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2206977	14-06-74	JP-A- 49073846 CA-A- 997246 DE-A, B 2357696 GB-A- 1445754	17-07-74 21-09-76 06-06-74 11-08-76
WO-A-9215397	17-09-92	FR-A- 2673549 EP-A- 0528012	11-09-92 24-02-93
US-A-4067821	10-01-78	BE-A- 839832 CA-A- 1051798 DE-A- 2611801 FR-A, B 2304672 GB-A- 1514612 JP-A- 51142589 SE-A- 7603197	16-07-76 03-04-79 30-09-76 15-10-76 14-06-78 08-12-76 21-09-76
NL-A-8901576	16-01-91	KEINE	
FR-A-2612801	30-09-88	KEINE	
US-A-5110785	05-05-92	KEINE	
WO-A-9103547	21-03-91	DE-A- 3930284	14-03-91